

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C07C 239/20	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/04032 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Februar 1995 (09.02.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02239 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. Juli 1994 (08.07.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 25 851.4 31. Juli 1993 (31.07.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLEIN, Ulrich [DE/DE]; Mainstrasse 12, D-67117 Limburgerhof (DE). BUSCHMANN, Ernst [DE/DE]; Georg-Ludwig-Krebs-Strasse 10, D-67069 Ludwigshafen (DE). KEIL, Michael [DE/DE]; Fontanestrasse 4, D-67251 Freinsheim (DE). GÖTZ, Norbert [DE/DE]; Schöfferstrasse 25, D-67547 Worms (DE). HARREUS, Albrecht [DE/DE]; Teichgasse 13, D-67063 Ludwigshafen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PROCESS FOR PREPARING O-SUBSTITUTED HYDROXYLAMMONIUM (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON O-SUBSTITUIERTEN HYDROXYLAMMONIUMSALZEN		
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $R^1-CHX-O-NH_2 \cdot HL \quad (I)$ </div> <div style="text-align: center;"> $R^1-CHX-O-N=C \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array} \quad (II)$ </div> </div>		
(57) Abstract <p>In order to prepare O-substituted hydroxylammonium salts having formula (I): $R^1-CHX-O-NH_2 \cdot HL$, in which L = halogen, hydrogen sulphate; X = H, alkyl; R^1 = possibly substituted phenyl, thienyl, furanyl, pyrrolyl or $-CR^2=CR^3R^4$, in which R^2, R^3, R^4 = H, halogen or alkyl, an acetonoxime-O-alkyl or acetonoxime-O-benzyl ether having formula (II) is reacted with water and a mineral acid H-L while the resulting acetone is continuously removed, and hydrolysis is intermittently carried out at 0-50 °C and under 10-500 mbar pressure. The O-substituted hydroxylammonium salts having the formula (I) are intermediate products for plant protective agents and pharmaceuticals.</p>		
(57) Zusammenfassung <p>Herstellung von O-substituierten Hydroxylammoniumsalzen (I): $R^1-CHX-O-NH_2 \cdot HL$ (L = Halogen, Hydrogensulfat; X = H, Alkyl; R^1 = geg. subst. Phenyl, Thienyl, Furanyl, Pyrrolyl oder $-CR^2=CR^3R^4$; R^2, R^3, R^4 = H, Halogen oder Alkyl) durch Umsetzung eines Acetonoxim-O-alkyl- oder -O-benzylethers (II) mit Wasser und einer Mineralsäure H-L unter laufender Entfernung des hierbei entstehenden Acetons, indem man die Hydrolyse diskontinuierlich bei 0 - 50 °C und unter 10 - 500 mbar Druck durchführt. Die O-substituierten Hydroxylammoniumsalze (I) sind Zwischenprodukte für Pflanzenschutzmittel und Pharmaka.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zur Herstellung von O-substituierten Hydroxylammoniumsalzen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von O-substituierten Hydroxylammoniumsalzen der allgemeinen Formel I,

10

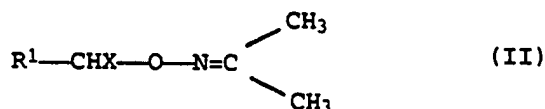


in der L für Halogen oder Hydrogensulfat, X für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und R¹ für gewünschtenfalls substituiertes Phenyl, Thienyl, Furanyl oder Pyrrolyl oder für einen Rest -CR²=CR³R⁴ stehen, wobei R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten,

15

durch Umsetzung eines Acetonoximethers der Formel II

20



25

mit Wasser und einer Mineralsäure H-L unter laufender Entfernung des hierbei entstehenden Acetons.

O-substituierte Hydroxylamine lassen sich u.a. durch saure Hydrolyse von O-substituierten Acetonoximethern bei Siedetemperatur herstellen. So ist beispielsweise aus der DE-A 36 31 071 ein Verfahren zur Hydrolyse von Acetonoximethern vom Typ der Verbindungen II mit Salzsäure bekannt, das in einer kontinuierlich betriebenen Reaktionskolonne durchgeführt wird. Hierfür ist jedoch eine teure Spezialapparatur erforderlich.

30

35

Wesentlich wirtschaftlicher sind dagegen Verfahren, die in Standardapparaturen durchgeführt werden können:

40

So stellten Behrend et. al. (Liebigs Ann. Chem. 257, 203 (1890)), Benzyloxyamin-Hydrochlorid mit 50 % Ausbeute her.

Borek et. al. (J. Am. Chem. Soc. 58, 2020 (1936)) synthetisierten Carboxymethylenoxyamin-Hydrochlorid in 50 % Ausbeute.

45

2

Holland et. al. (J. Chem. Soc. 1948, 182) erhielten Diethylamino-ethylenoxyamin nach dieser Methode, wobei sie jedoch keine Ausbeute angeben.

5 Brossi et. al. (Heterocycles 20, 839 (1983)) erhielten 3'-(2,4,5-Trichlorphenoxy)propyloxyamin-Hydrochlorid durch Hydrolyse des entsprechenden Acetonoximethers in ethanolischer Salzsäure. Die Ausbeute betrug jedoch nur 47 %.

10 Nachteilig bei diesen bekannten Verfahren ist allerdings die unbefriedigende Reinheit der Verfahrensprodukte. Die störenden Nebenprodukte resultieren hauptsächlich aus der teilweisen Zersetzung der gewünschten Hydroxylamin-Derivate unter den geforderten Reaktionsbedingungen (vgl. hierzu auch Zech und Metzger in Hou-
15 ben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 10/1, 4. Auflage 1971, S. 1186). Von dem zusätzlichen Reinigungsschritt abgesehen sind die Verfahren auch wegen der geringen Ausbeute an Wertprodukt technisch wenig rentabel.

20 In der älteren deutschen Anmeldung DE-A 42 33 333 wird ein Verfahren zur Synthese von O-Alkylhydroxylammoniumsalzen mit kurz-kettigen Alkylresten beschrieben. Die Hydrolyse des Acetonoximethers erfolgt hier mit konzentrierter Salzsäure in einem Zwei-Phasen-System mit unpolaren Lösungsmitteln wie Xylol, Toluol und
25 Cyclohexan. Dieses Verfahren eignet sich allerdings nur für die Synthese von relativ polaren O-Alkylhydroxylammoniumsalzen. Es eignet sich nicht für die Synthese der weniger polaren Verbindungen II, die sich in dem Lösungsmittel lösen würden. Die Reaktionszeiten werden in diesem Fall durch Phasenübergang sehr
30 lang.

Aus Org. Synth., Coll. Vol. 3, S. 172, ist die Hydrolyse von Acetonoxim-O-(methoxycarbonylmethylen)ether mit wässriger Salzsäure unter gleichzeitiger destillativen Entfernung des Nebenproduktes

35 Aceton bekannt. Die Hydrolyse erfolgt bei 100°C. Die Ausbeuten liegen bei 66 - 72 %. Diese Methode ist jedoch zur Synthese der Verbindungen I ebenfalls nicht geeignet, da die O-Allyl- und O-Benzyl-substituierten Hydroxylammoniumsalze I bei Temperaturen über 50 °C nicht stabil sind. Durch Spaltung der N-O-Bindung würde
40 als Nebenprodukt Ammoniumchlorid entstehen, das in einem nachfolgenden Reinigungsschritt erst wieder abgetrennt werden müßte. Bei Temperaturen oberhalb von 100 °C kann die Zersetzung der Verbindungen II sogar explosionsartig erfolgen. Eine hohe Ausbeute an I ist nach diesem Verfahren jedenfalls nicht zu erzielen.
45

3

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demnach, ein verbessertes Verfahren bereitzustellen, mit dem die O-substituierten Hydroxylammoniumsalze I in guter Ausbeute und mit sehr hoher Reinheit hergestellt werden können.

5

Demgemäß wurde das vorliegende Verfahren gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Hydrolyse diskontinuierlich bei 0 - 50 °C und unter 10 - 500 mbar Druck durchführt.

- 10 Besonders vorteilhaft arbeitet man bei einer Reaktionstemperatur von 30 bis 50 °C und einem Druck von 40 bis 50 mbar.

Nach bisherigen Erkenntnissen ist es zweckmäßig, pro Moläquivalent Acetonoximether II etwa 2 Moläquivalente an Mineralsäure
15 einzusetzen. Ein größerer Überschuß an H-L ist möglich, bringt jedoch keine Vorteile.

Als Mineralsäuren H-L kommen insbesondere Salzsäure und Schwefelsäure in Betracht, wobei konzentrierte Salzsäure besonders bevor-
20 zugt ist.

Das vorliegende Verfahren wird vorteilhaft in wässriger Phase durchgeführt, wobei auch ein inertes, mit Wasser gut mischbares Lösungsmittel zugesetzt werden kann, z.B. ein niederer Alkohol wie
25 Methanol, Ethanol und Propanol, oder eine kurzkettige Carbonsäure wie Essigsäure und Propionsäure.

Die Mengen an Lösungsmittel und Mineralsäure H-L sind nicht kritisch. Normalerweise arbeitet man mit einem 5 bis 100fachen mola-
30 ren Überschuß an Wasser und einem 30 - 200 %igen molaren Überschuß an H-L, bezogen auf den Acetonoximether II.

Das Fortschreiten der Reaktion kann mittels üblicher analytischer Methoden wie Dünnschichtchromatographie, Hochdruckflüssigkeit-
35 chromatographie und Gaschromatographie, verfolgt werden.

Nach beendeter Umsetzung und weitgehender Entfernung des Hydrolyse-Nebenproduktes Aceton, üblicherweise destillativ, entfernt man das restliche Wasser und die überschüssige Mineralsäure H-L,
40 zweckmäßigerweise durch azeotrope Destillation. Als Wasserschlepper eignen sich hierzu allgemein alle organischen Lösungsmittel, die mit Wasser Azeotrope bilden, also beispielsweise Benzol, Toluol, Xylol, Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan und Cycloheptan.

45 Normalerweise kristallisiert das Verfahrensprodukt I (H-L-Salz) aus dem Rückstand aus und kann dann mittels üblicher Methoden wie Filtration oder Extraktion (z.B. mit Wasser oder Alkoholen) iso-

liert und gewünschtenfalls weiter gereinigt werden, z.B. durch Kristallisation, Rektifikation oder mittels chromatographischer Methoden.

5 Die als Ausgangsstoffe dienenden Acetonoximether II sind bekannt oder auf bekannte Weise erhältlich (vgl. z.B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band X/4, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968, Seiten 217ff).

10 Das Verfahren läßt sich mit Erfolg zur Synthese aller definitionsgemäßen O-substituierten Hydroxylammoniumsalze I anwenden, vor allem auf solche Verbindungen, bei denen die Variablen die folgende Bedeutung haben:

15 L Chlor, Brom oder Hydrogensulfat, insbesondere Chlor;

X Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Wasserstoff;

20 R¹ - Phenyl, Thienyl, Furanyl oder Pyrrolyl, die jeweils unsubstituiert sein oder ein bis drei Halogenatome und/oder C₁-C₄-Alkyl-Reste, insbesondere Fluor, Chlor, Brom, Methyl oder Ethyl, tragen können;

25 - einen Rest -CR²=CR³R⁴, wobei R², R³ und R⁴ jeweils Wasserstoff, Halogen wie Fluor, Chlor oder Brom, oder C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Chlor oder Methyl, bedeuten;

besonders bevorzugt sind Phenyl, Halogenphenyl, Thienyl und -CH=CH-Cl, wobei -CH=CH-Cl ganz besonders bevorzugt ist.

30

Im Hinblick auf die Verwendung der O-substituierten Hydroxylammoniumsalze I als Zwischenprodukte für Pflanzenschutzmittel und Pharmaka, insbesondere zur Herstellung von herbiziden Cyclohexenonoximethern (vgl. z.B. EP-A 136 647, EP-A 136 702 und

35 EP-A 142 741), ist die Herstellung von O-Benzylhydroxylammoniumsalzen aus Acetonoxim-O-benzylether und insbesondere von E-(O)-(3-Chlor-2-propenyl)-hydroxylammoniumsalzen aus E-Acetonoxim-O-(3-chlor-2-propenyl)ether ganz besonders bevorzugt.

40 Herstellungsbeispiele

Beispiel 1 (erfindungsgemäß): O-Benzylhydroxylamin-Hydrochlorid

Man destillierte eine Mischung aus 198,6 g (1,0 Mol) Acetonoxim-O-benzylether (Reinheit: 82 %) und 200 g (2,0 Mol) 36 gew.-%iger Salzsäure bei 50 °C Sumpftemperatur, 40 - 35 mbar Druck, und einem Rücklaufverhältnis von 6 über eine 30 cm lange Kolonne, die mit

5

Glas-Raschigringen gefüllt war. Nach Abdestillieren von ca. 60 g eines Gemisches aus verdünnter Salzsäure und Aceton versetzte man den Rückstand mit 500 ml Toluol. Anschließend wurden bei 50 °C Sumpftemperatur und 20 - 30 mbar Druck noch 120 g Salzsäure abdestilliert. Das feste O-Benzylhydroxylamin-Hydrochlorid wurde abgetrennt und bei 50 °C unter vermindertem Druck getrocknet. Ausbeute: 172,5 g (94 %; 88 %ige Reinheit)

Beispiel 2 (erfindungsgemäß):

10 E-(O)-(3-Chlor-2-propenyl)hydroxyl-amin-Hydrochlorid

Man destillierte eine Mischung aus 158,3 g (1,0 Mol) (E)-Acetonoxim-O-(3-Chlor-2-propenyl)ether (Reinheit: 91 %) und 200 g (2,0 Mol) 36 gew.-%ige Salzsäure bei 40 - 50 °C Sumpftemperatur, 40 - 50 mbar Druck, einem Rücklaufverhältnis von 6, über eine 30 cm lange, mit Glas-Raschigringen gefüllte Kolonne. Innerhalb von 15 Stunden wurden 145 g eines Gemisches aus verdünnter Salzsäure und Aceton abdestilliert. Während der Destillation kristallisierte das Hydroxylamin-Hydrochlorid aus dem Reaktionsgemisch aus. Nach Zugabe von 500 ml Cyclohexan wurde bei 40 - 45 °C und 250 - 240 mbar Druck die restliche Salzsäure azeotrop abdestilliert, wonach man das feste E-(O)-(3-Chlor-2-propenyl)hydroxylamin-Hydrochlorid abtrennte und 12 Std. unter vermindertem Druck bei 50 °C trocknete. Der Rückstand enthielt noch 14,5 g (0,1 Mol) E-Acetonoxim-O-(3-chlor-2-propenyl)ether. Ausbeute: 116 g (90 %; 98 %ige Reinheit); Smp.: 175 - 176 °C.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß):

E-(O)-(3-Chlor-2-propenyl)hydroxyl-amin-hydrochlorid

30

Aus einer Mischung aus 23,0 kg (144,8 Mol) Acetonoxim-O-(3-Chlor-2-propenyl)ether (Reinheit: 91 %) und 30,0 kg (205 Mol) 36 gew.-%iger Salzsäure wurden bei einer Sumpftemperatur von 45 - 49 °C, einem Druck von 40 - 50 mbar und einem Rücklaufverhältnis von 6 ein Gemisch aus verdünnter Salzsäure und Aceton abdestilliert. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung mit 45 l Toluol versetzt, wonach man 43 °C und 50 - 60 mbar Druck die restliche Salzsäure azeotrop abdestillierte. Das als Rohprodukt verbliebene E-(O)-(3-Chlor-2-propenyl)hydroxylamin-Hydrochlorid wurde abgetrennt und bei 50 °C unter vermindertem Druck getrocknet. Ausbeute: 16,0 kg (75 %; 98 %ige Reinheit); Smp.: 176 - 178°C.

Elementaranalyse:

45

Ber.: C: 25,02; H: 5,00; O: 11,11; N: 9,73; Cl: 49,24;
Gef.: C: 24,90; H: 4,90; O: 11,80; N: 9,70; Cl: 48,80.

6

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel, analog zu Org. Synth., Coll. Vol. 3, S. 172): E-(O)-(3-Chlor-2-propenyl)-hydroxylamin-hydrochlorid

- 5 Eine Mischung aus 158,3 g (1,0 Mol) 91 %igem (E)-Acetonoxim-O-(3-chlor-2-propenyl)ether und 200 g (2,0 Mol) 36 gew.-%iger Salzsäure wurde bei 68 - 69 °C Sumpftemperatur, bei 165 - 200 mbar, einem Rücklaufverhältnis von 16 über eine 30 cm Kolonne, die mit Glas-Raschigringen gefüllt ist, destilliert. Innerhalb von 15 Std. erhielt man so 145 g einer Mischung aus verdünnter Salzsäure und Aceton. Aus dem Rückstand kristallisierte das Hydroxylamin-Hydrochlorid aus. Zur Aufarbeitung versetzte man den Rückstand mit 500 ml Cyclohexan und destilliert bei 40 - 45 °C und 250 - 240 mbar die restliche Salzsäure azeotrop ab.

- 15 Das feste E-(O)-(3-Chlor-2-propenyl)hydroxylamin-Hydrochlorid wurde abgetrennt und 12 Std bei 50 °C unter vermindertem Druck getrocknet. Ausbeute: 100 g (69 %; 80 %ige Reinheit); Smp.: 160 - 162 °C.

- 20 Gemäß ¹H-NMR-Spektrum enthielt das Produkt noch 20 gew.-% Ammoniumchlorid.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel, gemäß DE-A 42 33 333):

- 25 E-(O)-(3-Chlor-2-propenyl)-hydroxylammoniumchlorid

- Eine Mischung aus 73,8 g (0,5 Mol) E-Acetonoxim-O-(3-chlor-2-propenyl)ether, 1 l Cyclohexan und 76 g (0,75 Mol) 36 gew.-%iger Salzsäure wurde bei einer Sumpftemperatur von 72 - 75 °C, einem Rücklaufverhältnis von 6, über eine Kolonne mit 30 cm Länge, die mit Glas-Raschigringen gefüllt ist, destilliert, wobei während der Destillation weitere 1900 ml Cyclohexan und weitere 150 g (1,5 Mol) 36 gew.-%ige Salzsäure zugegeben wurden. Nach 25 Std. hatten sich so 1935 g Destillat angesammelt. Aus dem Rückstand wurde die restliche Salzsäure nach Zugabe von Cyclohexan azeotrop abdestilliert, wonach man auskristallisiertes E-(O)-(3-Chlor-2-propenyl)hydroxylammoniumchlorid abtrennte. Ausbeute: 36,1 g (40 %; 80 %ige Reinheit); Smp.: 160-162 °C.

- 40 Gemäß ¹H-NMR-Spektrum enthielt das Produkt noch 20 gew.-% Ammoniumchlorid.

7

Herstellung der Vorstufen:

Acetonoxim-O-benzylether

- 5 Zu einer Lösung von 352 g (8,8 mol) Natriumhydroxid in 2 kg Wasser wurden in einem 4 l Reaktionsgefäß 292 g (4,0 mol) Acetonoxim gegeben. Anschließend erwärmte man die Mischung auf 70-75 °C und versetzte sie mit 506 g (4,0 mol) Benzylchlorid. Nach 3 Stunden Rühren bei 75-80 °C wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt, wonach
- 10 die organische Phase abgetrennt und getrocknet wurde. Ausbeute: 579 g (73 %; 82 %ige Reinheit).

E-Acetonoxim-O-(3-chlor-2-propenyl)ether

- 15 14,5 kg 25 gew.-%ige wässrige Hydroxylammoniumsulfatlösung (= 22 Mol Hydroxylammoniumsulfat) und 10 kg Wasser wurden in einem 50 l-Reaktionsgefäß nach und nach mit insgesamt 2,9 kg (50 Mol) Aceton und 2,5 l 50 gew.-%iger Natronlauge versetzt. Die Zugabe erfolgte so, daß der pH-Wert der Reaktionsmischung konstant zwischen 4,5 und 5,0 lag. Nach beendeter Zugabe wurde die Mischung
- 20 noch zwei Std. gerührt und anschließend mit weiteren 5,28 kg (66 Mol) 50 gew.-%iger Natronlauge versetzt. Danach erwärmte man auf 70 °C und gab 5,09 kg (44 Mol) E-1,3-Dichlorpropen zu dem Reaktionsgemisch, wonach man drei Stunden bei 70 - 80 °C rührte. Durch
- 25 Destillation bei einem Unterdruck von 140 mbar und einer Übergangstemperatur von 25 - 53 °C erhielt man ein zweiphasiges Destillat, dessen organische Phase das Produkt enthielt. Ausbeute: 5,0 kg (76 %; 91 %ige Reinheit).

30

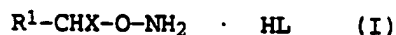
35

40

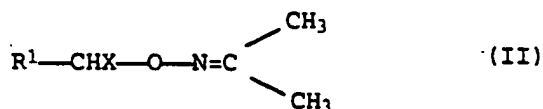
45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von O-substituierten Hydroxyl-
ammoniumsalzen der allgemeinen Formel I,



in der L für Halogen oder Hydrogensulfat, X für Wasserstoff
oder C₁-C₄-Alkyl und R¹ für gewünschtenfalls substituiertes
Phenyl, Thienyl, Furanyl oder Pyrrolyl oder für einen Rest
-CR²=CR³R⁴ stehen, wobei R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander
Wasserstoff, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten, durch Umset-
zung eines Acetonoximethers der Formel II



mit Wasser und einer Mineralsäure H-L unter laufender Entfer-
nung des hierbei entstehenden Acetons, dadurch gekennzeich-
net, daß man die Hydrolyse diskontinuierlich bei 0 - 50 °C
und unter 10 - 500 mbar Druck durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man es
auf die Herstellung von E-(O)-(3-Chlor-2-propenyl)-hydroxyl-
ammoniumsalzen aus E-Acetonoxim-O-(3-chlor-2-propenyl)ether
oder von O-Benzylhydroxylammoniumsalzen aus Acetonoxim-O-ben-
zylether anwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man es
auf die Herstellung von E-(O)-(3-Chlor-2-propenyl)-hydroxyl-
ammoniumsalzen aus E-Acetonoxim-O-(3-chlor-2-propenyl)ether
anwendet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 94/02239

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07C239/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 259 850 (BASF) 16 March 1988 see claims; examples & DE,A,36 31 071 cited in the application ----	1-3
P,A	EP,A,0 591 798 (BASF) 13 April 1994 cited in the application see claims; examples ----	1-3
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 2, 11 July 1988, Columbus, Ohio, US; abstract no. 8922s, S. LETZ ET AL. page 139 ; see abstract & CS,A,243 595 -----	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 October 1994

Date of mailing of the international search report

- 9. 11. 94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Seufert, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP 94/02239

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0259850	16-03-88	DE-A- 3631071 CA-A- 1296022 JP-A- 63152350	24-03-88 18-02-92 24-06-88
DE-A-3631071	24-03-88	CA-A- 1296022 EP-A, B 0259850 JP-A- 63152350	18-02-92 16-03-88 24-06-88
EP-A-0591798	13-04-94	DE-A- 4233333 BR-A- 9303975 JP-A- 6199760	07-04-94 07-06-94 19-07-94
CS-A-243595		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Akerzeichen

PCT/EP 94/02239

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07C239/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 259 850 (BASF) 16. März 1988 siehe Ansprüche; Beispiele & DE,A,36 31 071 in der Anmeldung erwähnt ---	1-3
P,A	EP,A,0 591 798 (BASF) 13. April 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche; Beispiele ---	1-3
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 109, no. 2, 11. Juli 1988, Columbus, Ohio, US; abstract no. 8922s, S. LETZ ET AL. Seite 139 ; siehe Zusammenfassung & CS,A,243 595 -----	1-3

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Oktober 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

-9-11 94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Seufert, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/02239

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0259850	16-03-88	DE-A- 3631071 CA-A- 1296022 JP-A- 63152350	24-03-88 18-02-92 24-06-88
DE-A-3631071	24-03-88	CA-A- 1296022 EP-A, B 0259850 JP-A- 63152350	18-02-92 16-03-88 24-06-88
EP-A-0591798	13-04-94	DE-A- 4233333 BR-A- 9303975 JP-A- 6199760	07-04-94 07-06-94 19-07-94
CS-A-243595		KEINE	